

Релятивистский метод связанных кластеров  
для моделирования электронных состояний и свойств  
систем с открытыми оболочками

**А. В. Олейниченко**

А. В. Зайцевский, Л. В. Скрипников, А. С. Румянцев,  
Ю. В. Ломачук, Н. С. Мосягин, Э. Элиав, А. В. Титов

НИЦ «Курчатовский институт» – ПИЯФ, Отдел квантовой физики и химии;  
Московский физико-технический институт

*oleynichenko\_av@pnpi.nrcki.ru*  
*http://qchem.pnpi.spb.ru*

66-я Всероссийская научная конференция МФТИ  
4 апреля 2024 г.

# Квантовая химия = квантовая механика электронных состояний атомов, молекул, твёрдых тел...

- ▶ Электронный гамильтониан  $N$ -электронной системы:

$$\hat{H}_e = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \Delta_i + \sum_{i=1}^N \sum_{\alpha=1}^K \left( -\frac{Z_\alpha}{|\mathbf{R}_\alpha - \mathbf{r}_i|} + \hat{U}_\alpha(i) \right) + \sum_{i < j} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}$$

$$\hat{U}_\alpha(i)$$
$$\sum_{i < j} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}$$
$$r_j$$
$$R_\alpha$$
$$Z_\alpha$$

оператор псевдопотенциала – учитывает релятивистские эффекты

межэлектронное взаимодействие (кулоновское)

координаты электронов

координаты ядер

заряды ядер (или атомных остовов)

- ▶ Электронное уравнение Шредингера (или его релятивистский аналог):

$$\hat{H}_e |\psi_n\rangle = E_n |\psi_n\rangle$$

↓ ↓ ↓

$$\{\psi_1, E_1\}, \quad \{\psi_2, E_2\}, \quad \{\psi_3, E_3\}, \quad \dots$$

# Задачи релятивистской квантовой химии

- ▶ спектроскопия актинидов и сверхтяжелых элементов (в т.ч. в соединениях)
- ▶ рабочие среды для лазеров; источники света; хромофоры, люминофоры
- ▶ поиски  $\mathcal{P}, \mathcal{T}$ -нечетных фундаментальных взаимодействий  
⇒ физика за пределами Стандартной модели
- ▶ термодинамические, физические и химические свойства соединений актинидов
- ▶ эффекты тонкой структуры в спектрах легких соединений; запрещенные по спину переходы
- ▶ Периодический закон / химия для наиболее тяжелых элементов
- ▶ оптические и магнитные свойства материалов на основе соединений  $f$ -элементов
- ▶ лазерная сборка холодных молекул и прямое лазерное охлаждение
- ▶ высокоточные потенциалы для молекулярной динамики
- ▶ ...

планирование/интерпретация/понимание экспериментов затруднены или невозможны  
без теоретического моделирования!

но моделирование соединений  $d$ - и  $f$ -элементов тоже дело очень непростое...

# Квантовая химия = квантовая механика электронных состояний

атомов, молекул, твёрдых тел...

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}$$

релятивистский  
гамильтониан

- ▶ скалярно-релятивистские эффекты
- ▶ спин-орбитальное взаимодействие
- ▶ гамильтониан Дирака-Кулона (Брейта)
- ▶ обобщённые псевдопотенциалы
- ▶ эффекты КЭД

$$\hat{H}\psi_n = E_n\psi_n$$

энергетические уровни

- ▶ общая картина состояний
- ▶ потенциальные поверхности
- ▶ спектроскопические постоянные  $T_e, r_e, \omega_e, \dots$
- ▶ энергия диссоциации  $D_e$
- ▶ потенциал ионизации
- ▶ колебательно-вращательные уровни

$$\langle \psi_n | \hat{A} | \psi_m \rangle$$

матричные элементы

- ▶ вероятности переходов  $\sim |\langle \psi_n | \hat{d} | \psi_m \rangle|^2$
- ▶ времена жизни  $\tau$  возбужденных состояний
- ▶ сверхтонкая структура
- ▶ мультипольные моменты
- ▶ поляризуемость
- ▶ матричные элементы  $\mathcal{P}$ - и  $\mathcal{T}, \mathcal{P}$ -нечётных операторов

наиболее эффективный метод решения уравнения Шрёдингера – метод связанных кластеров

# Методы решения уравнения Шредингера: single-reference vs multi-reference

$$\hat{H}_e |\psi_n\rangle = E_n |\psi_n\rangle$$

- ▶ **single-reference (SR):** один ведущий детерминант Слейтера (конфигурация)  
+ возбужденные по отношению к нему

$$\psi_n = \Phi_0 + \sum_K C_K \Phi_K$$

- ▶ **multi-reference (MR):** несколько ведущих детерминантов  
+ возбужденные по отношению к ним

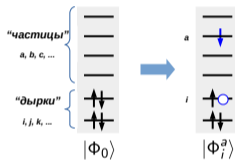
$$\psi_n = \sum_{\mu} C_{\mu} \Phi_{\mu} + \sum_K C_K \Phi_K$$

# Метод связанных кластеров для основного состояния (single-reference)

- ▶ параметризация волновой функции:

$$|\psi\rangle = e^T |\Phi_0\rangle$$

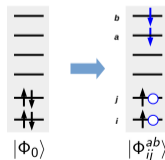
- ▶ однократные возбуждения (singles):



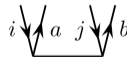
$$T_1 = \sum_{ia} t_i^a \{a_a^\dagger a_i\}$$



- ▶ двукратные возбуждения (doubles):



$$T_2 = \frac{1}{4} \sum_{ijab} t_{ij}^{ab} \{a_a^\dagger a_i a_b^\dagger a_j\}$$



задача: вычислить амплитуды  $t_i^a$ ,  $t_{ij}^{ab}$ , ...

# Метод связанных кластеров для основного состояния (single-reference)

Энергия и амплитудные уравнения, модель CCSD

- ▶ волновая функция:

$$|\psi\rangle = e^T |\Phi_0\rangle$$

- ▶ от уравнения Шредингера к уравнению Блоха:

$$H|\psi\rangle = E|\psi\rangle \Rightarrow (He^T)_c |\Phi_0\rangle = E_{corr} |\Phi_0\rangle$$

$(He^T)_c$  = все диаграммы связанные

$$E = E_{HF} + E_{corr}$$

- ▶ проекция слева на  $\langle\Phi_0| \Rightarrow$  выражение для энергии корреляции:

$$E_{corr} = \langle\Phi_0|(He^T)_c|\Phi_0\rangle$$

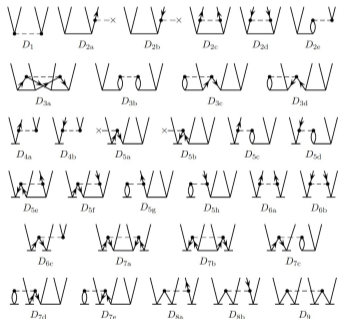
- ▶ проекция слева на  $\langle\Phi_i^a|, \langle\Phi_{ij}^{ab}| \Rightarrow$  уравнения на амплитуды (CCSD):

$$\begin{cases} \langle\Phi_i^a|(He^T)_c|\Phi_0\rangle = 0 & \text{singles (S)} \\ \langle\Phi_{ij}^{ab}|(He^T)_c|\Phi_0\rangle = 0 & \text{doubles (D)} \end{cases}$$

# Метод связанных кластеров для основного состояния (single-reference)

Пример: амплитудные уравнения для основного электронного состояния, модель CCSD

diagrammatic form



algebraic form

$$\begin{aligned}
 & \langle ab||ij \rangle + \hat{P}(ab) \sum_c f_{bc} t_{ij}^{ac} - \hat{P}(ij) \sum_k f_{kj} t_{ik}^{ab} \\
 & + \frac{1}{2} \sum_{cd} \langle ab||cd \rangle t_{ij}^{cd} + \frac{1}{2} \sum_{kl} \langle kl||ij \rangle t_{kl}^{ab} + \hat{P}(ij|ab) \sum_{kc} \langle kb||cj \rangle t_{ik}^{ac} \\
 & + \frac{1}{4} \sum_{kcd} \langle kl||cd \rangle t_{ij}^{cd} t_{kl}^{ab} + \hat{P}(ij) \sum_{kcd} \langle kl||cd \rangle t_{ik}^{ac} t_{jl}^{bd} \\
 & - \frac{1}{2} \hat{P}(ij) \sum_{kcd} \langle kl||cd \rangle t_{ik}^{dc} t_{lj}^{ab} - \frac{1}{2} \hat{P}(ab) \sum_{kcd} \langle kl||cd \rangle t_{ik}^{ac} t_{lj}^{db} \\
 & + \hat{P}(ij) \sum_c \langle ab||cj \rangle t_i^c - \hat{P}(ab) \sum_k \langle kb||ij \rangle t_k^a - \hat{P}(ij) \sum_{kc} f_{kc} t_i^c t_{kj}^{ab} \\
 & - \hat{P}(ab) \sum_{kc} f_{kc} t_k^a t_{ij}^{cb} + \hat{P}(ij|ab) \sum_{kcd} \langle ak||cd \rangle t_i^c t_{kj}^{db} \\
 & - \hat{P}(ij|ab) \sum_{klc} \langle kl||ic \rangle t_k^a t_{ij}^{cb} - \frac{1}{2} \hat{P}(ab) \sum_{kcd} \langle kb||cd \rangle t_k^a t_{ij}^{cd} \\
 & + \frac{1}{2} \hat{P}(ij) \sum_{klc} \langle kl||cj \rangle t_i^c t_{kl}^{ab} + \hat{P}(ab) \sum_{kcd} \langle ka||cd \rangle t_i^c t_{kj}^{db} \\
 & - \hat{P}(ij) \sum_{kcl} \langle kl||ci \rangle t_k^a t_{ij}^{cb} + \sum_{cd} \langle ab||cd \rangle t_i^c t_j^d + \sum_{kl} \langle kl||ij \rangle t_k^a t_l^b \\
 & - \hat{P}(ij|ab) \sum_{kc} \langle kb||cj \rangle t_i^c t_k^a + \frac{1}{2} \sum_{kcd} \langle kl||cd \rangle t_i^c t_j^d t_{kl}^{ab} + \frac{1}{2} \sum_{kcd} \langle kl||cd \rangle t_k^a t_l^b t_{ij}^{cd} \\
 & - \hat{P}(ij|ab) \sum_{kcd} \langle kl||cd \rangle t_i^c t_j^d t_{kl}^{ab} - \hat{P}(ij) \sum_{kcd} \langle kl||cd \rangle t_k^a t_l^b t_{ij}^{cd} \\
 & - \hat{P}(ab) \sum_{kcd} \langle kl||cd \rangle t_i^c t_k^a t_{lj}^{db} + \hat{P}(ab) \sum_{kcd} \langle kb||cd \rangle t_i^c t_k^a t_l^d \\
 & + \hat{P}(ij) \sum_{klc} \langle kl||cj \rangle t_i^c t_k^a t_l^b + \sum_{kcd} \langle kl||cd \rangle t_i^c t_j^d t_k^a t_l^b
 \end{aligned}$$

система нелинейных алгебраических уравнений 4-го порядка, решается за  $O(N^6)$



# Открытые оболочки: метод связанных кластеров в пространстве Фока (multi-reference)

$$|\psi_x\rangle = \{e^T\} \sum_I C_I |\Phi_I\rangle$$

(немного усложненный)  
**волновой оператор**

**МОДЕЛЬНЫЙ ВЕКТОР**  
линейная комбинация  
детерминантов

- ▶ волновой оператор  $\Omega = \{e^T\} \Rightarrow$  динамическая корреляция
- ▶ модельный вектор  $|\tilde{\psi}\rangle = \sum_{\mu} C_{\mu} |\Phi_{\mu}\rangle \Rightarrow$  многоконфигурационная природа состояния
- ▶ эффективный гамильтониан  $\tilde{H}$  действует в модельном пространстве:

$$H |\psi_n\rangle = E_n |\psi_n\rangle \quad \Rightarrow \quad \tilde{H} |\tilde{\psi}_n\rangle = E_n |\tilde{\psi}_n\rangle$$

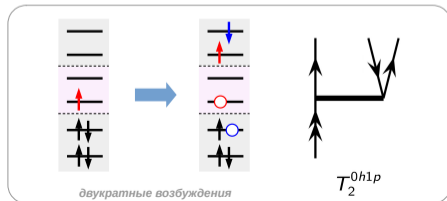
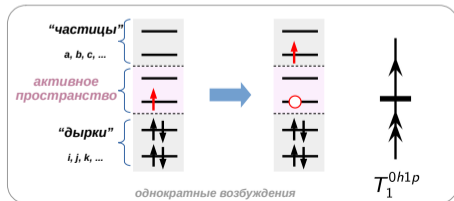
# Открытые оболочки: метод связанных кластеров в пространстве Фока

Одна частица над замкнутой оболочкой – сектор  $0h1p$  (модель CCSD)

- ▶ модельный вектор в секторе  $0h1p$ :

$$|\tilde{\psi}_n\rangle = C_1 \begin{array}{c} \text{---} \\ \text{---} \\ \text{---} \\ \uparrow \\ \uparrow\downarrow \\ \uparrow\downarrow \end{array} + C_2 \begin{array}{c} \text{---} \\ \text{---} \\ \uparrow \\ \text{---} \\ \uparrow\downarrow \\ \uparrow\downarrow \end{array} + C_3 \begin{array}{c} \text{---} \\ \text{---} \\ \text{---} \\ \downarrow \\ \uparrow\downarrow \\ \uparrow\downarrow \end{array} + C_4 \begin{array}{c} \text{---} \\ \text{---} \\ \text{---} \\ \downarrow \\ \uparrow\downarrow \\ \uparrow\downarrow \end{array}$$

- ▶ кластерный оператор  $T = T^{0h0p} + T^{0h1p}$  (модель CCSD):





# Гамильтониан: оператор релятивистского псевдопотенциала (RPP)

- ▶ выбрасываем самые внутренние остовные электроны (тяжёлого) атома
- ▶ моделируем действие на оставшиеся электроны некоторым потенциалом  $\hat{U}$  (с учетом принципа Паули)
- ▶ оставшиеся электроны описываем одно- или двухкомпонентным уравнением Шрёдингера:

$$\hat{H}^{RPP} = \sum_i \left( -\frac{\Delta_i}{2} + \sum_{\alpha} \left( -\frac{z_{\alpha}}{|\mathbf{R}_{\alpha} - \mathbf{r}_i|} + \hat{U}_{\alpha}(i) \right) \right) + \sum_{i>j} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}$$

$i, j$  – суммирование по электронам

$\alpha$  – суммирование по ядрам в молекуле

$z_{\alpha}$  – эффективный заряд внутреннего остова атома  $\alpha$ ,  $z_{\alpha} = Z_{\alpha} - N_{\text{внутр. остовных эл-в}}$

- ▶ при построении потенциала  $\hat{U}$  могут быть учтены:
  - ▶ скалярно-релятивистские эффекты
  - ▶ спин-орбитальное взаимодействие
  - ▶ брейтовское взаимодействие электронов
  - ▶ конечные размеры ядра (модель Ферми)
  - ▶ КЭД-поправки QEDMOD (собственная энергия + поляризация вакуума)
- ▶ Наиболее точная версия метода – обобщённый псевдопотенциал (generalized RPP = GRPP)

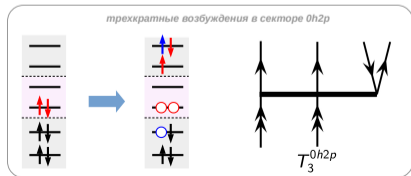
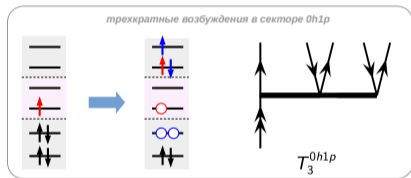
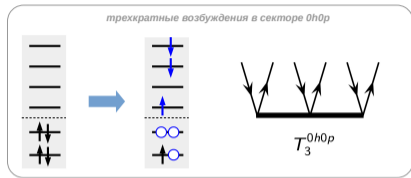
## (Фактически) открытые проблемы по состоянию на 2017 год

- ▶ учёт вкладов трёхкратных возбуждений и состояния с тремя открытыми оболочками
- ▶ дипольные моменты переходов и другие недиагональные свойства
- ▶ моделирование примесных центров в кристаллах
- ▶ отсутствие собственного современного пакета программ

а также...

- ▶ проблема вторгающихся состояний  $\Rightarrow$  уравнения метода обычно не сходятся

# Учёт вкладов трёхкратных возбуждений: модель FS CCSDT



- ▶ кластерный оператор:

$$T = T_1 + T_2 + T_3$$

- ▶ число операций с плавающей запятой –  $O(N^8)$   
N штук одночастичных функций (спин-орбиталей/спиноров)
- ▶ описание корреляции “добавленных” электронов в секторах  $0h1p$ ,  $0h2p$

# Проверка возможностей релятивистской модели FS CCSDT

Потенциалы ионизации и энергии возбуждения атомов Tl и Pb,  $\text{cm}^{-1}$

A. Oleynichenko, A. Zaitsevskii, L. V. Skripnikov, E. Eliav, *Symmetry*, 12(7), 1101 (2020)

**Table 1.** Deviations of the calculated ionization potentials (IP) and excitation energies (EE) of neutral thallium and lead and lead cation ( $\text{cm}^{-1}$ ) from the experimental values. FS-RCCSD/LB+T/SB stands for the combined scheme (8).

State		Exptl [84]	IH-FS-RCCSD [47]	FS-RCCSD/LB	SDT-1	FS-RCCSD/LB + T/SB SDT-1'	SDT-2	SDT-3	SDT
Tl, ground state $6s^2 6p \ ^2P_{1/2}$									
IP		49,266		-56	-38	-38	-204	-151	-32
EE	$6s^2 6p \ ^2P_{3/2}$	7793		-112	23	23	1	9	-31
Pb <sup>+</sup> , ground state $6s^2 6p \ ^2P_{1/2}$									
IP		121,245	-168	-143	-28	-28	-190	-158	-59
EE	$6s^2 6p \ ^2P_{3/2}$	14,081	-196	-136	25	25	12	14	-42
Pb, ground state $6s^2 6p^2 \ ^3P_0$									
IP		59,819	-543	364	-4	25	-47	-336	7
EE	$6s^2 6p^2 \ ^3P_1$	7819	-288	-302	76	5	-4	-3	-28
	$^3P_2$	10,650	-343	-235	1	5	-4	0	13
	$^1D_2$	21,458	-605	-394	215	158	158	167	5
	$^1S_0$	29,467	-208	414	170	248	29	302	173

CCSD → CCSDT  
 1 few meV accuracy  
 achieved

**наиболее точные расчёты для нещелочных атомов в мире!**

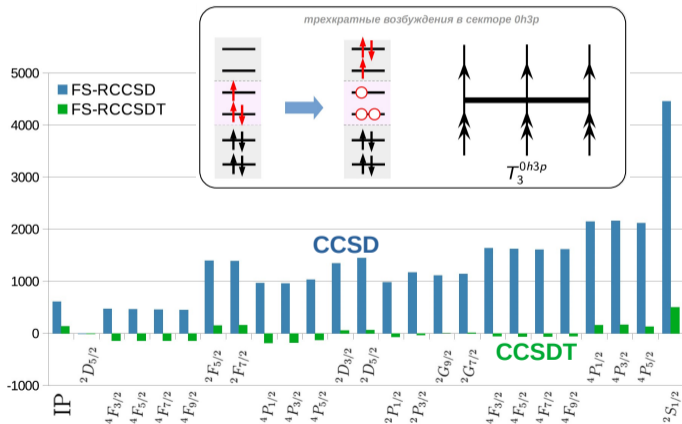
A. Landau, E. Eliav, Y. Ishikawa, U. Kaldor, *J. Chem. Phys.* 114, 2977 (2001)

J. E. Sansonetti, W. C. Martin, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 34, 1559 (2005)

# Проверка возможностей релятивистской модели FS CCSDT

Уровни атома La, конфигурации  $6s^25d$ ,  $6s^15d^2$ ,  $5d^3$

Отклонение рассчитанных энергий возбуждений атома La от экспериментальных ( $\text{см}^{-1}$ )





# Приложение: уточнение квадрупольных моментов ядер висмута

L. V. Skripnikov, A. V. Oleynichenko, A. V. Zaitsevskii, D. E. Maison, A. E. Barzakh, *Phys. Rev. C* 104(3), 034316 (2021)

- ▶ электромагнитные моменты тяжёлых ядер измерены с большой (до 20%) погрешностью!
- ▶ извлечение квадрупольного момента ядра  $Q$  из экспериментально измеряемых констант сверхтонкого квадрупольного взаимодействия  $B$ :

$$Q [\text{b}] = \frac{B [\text{MHz}]}{234.9648867 \cdot q [\text{a.u.}]}$$

$B$  – константа электрической квадрупольной сверхтонкой структуры

$q$  – градиент электрического поля на ядре

- ▶ электронные состояния  $6p^3$  атома  $\text{Bi}$  являются существенно многоконфигурационными (сектор  $0h3p$  пространства Фока)

# Приложение: уточнение квадрупольных моментов ядер висмута

L. V. Skripnikov, A. V. Oleynichenko, A. V. Zaitsevskii, D. E. Maison, A. E. Barzakh, *Phys. Rev. C* 104(3), 034316 (2021)

- ▶ извлечение квадрупольного момента ядра  $Q$  из экспериментально измеряемых констант сверхтонкого квадрупольного взаимодействия  $B$ :

$$Q [\text{b}] = \frac{B [\text{MHz}]}{234.9648867 \cdot q [\text{a.u.}]}$$

$B$  – константа электрической квадрупольной сверхтонкой структуры

$q$  – градиент электрического поля на ядре

TABLE I. The calculated values of the electric field gradient in a.u.(=  $E_H/a_B^2$ ) for the ground  $4S_{3/2}^o$  and excited  $2P_{3/2}^o$  electronic states of neutral bismuth and the deduced values of the NQM of  $^{209}\text{Bi}$ .

	$6p^3 \ 4S_{3/2}^o$	$6p^3 \ 2P_{3/2}^o$
EFG:		
FS-CCSD	2.983	-10.292
basis set correction	0.055	-0.050
FS-CCSDT – FS-CCSD	0.117	0.276
Breit contribution	-0.058	0.088
Total	3.097	-9.978
$B$ , MHz [36]	-305.067(2)	978.638(10)
$Q(^{209}\text{Bi})$ , mb	-419	-417

## (Фактически) открытые проблемы по состоянию на 2017 год

- ▶ учёт вкладов трёхкратных возбуждений и состояния с тремя открытыми оболочками
- ▶ дипольные моменты переходов и другие недиагональные свойства
- ▶ моделирование примесных центров в кристаллах
- ▶ отсутствие собственного современного пакета программ

а также...

- ▶ проблема вторгающихся состояний  $\Rightarrow$  уравнения метода обычно не сходятся

# Эффективный оператор свойства

А. В. Олейниченко, А. В. Зайцевский, С. В. Кондратьев, Э. Элиав, *Оптика и спектроскопия*, 131(11), 1549 (2023)

- ▶ идея метода – отбрасывание высоких степеней по  $T$ :

$$|\psi_n\rangle = \{e^T\} |\tilde{\psi}_n\rangle \approx \left(1 + T + \frac{\{T^2\}}{2}\right) |\tilde{\psi}_n\rangle$$

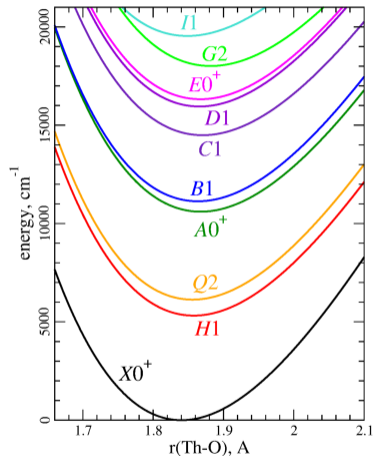
- ▶ эффективный оператор свойства  $\tilde{O}$  во втором порядке по  $T$ :

$$\tilde{O} \approx \left(O + T^\dagger O + OT + \frac{\{(T^\dagger)^2\}}{2} O + T^\dagger OT + O \frac{\{T^2\}}{2} - (T^\dagger T)_{cl} O\right)_{cl, conn}$$

- ▶ точное взаимное уничтожение всех несвязанных диаграмм
- ▶ интенсивности поглощения и испускания  $\sim |\langle \psi_n | \hat{d} | \psi_m \rangle|^2$
- ▶ ошибка  $\leq 10\%$  для изученных случаев
- ▶ один расчёт  $\Rightarrow$  матричные элементы для всех пар состояний

# Электронные состояния двухатомной молекулы ThO

Энергии термов  $T_e$ ,  $\text{cm}^{-1}$  [A. Zaitsevskii, A. V. Oleynichenko, E. Eliav, *Mol. Phys.* e2236246 (2023)]



	эксп, $\text{cm}^{-1}$	отклонение от эксперимента, $\text{cm}^{-1}$		
		RPP/FS-CCSD 0h2p	0h2p	DC/FS-CCSD 1h1p
H(i)1	5317	104	700	-149
Q(i)2	6128	97	738	-62
A(ii)0 <sup>+</sup>	10601	242	691	1098
B(ii)1	11129	302	927	-
C(iii)1	14490	424	1698	-39
D(iv)1	15946	440	1698	-
E(iii)0 <sup>+</sup>	16320	312	960	-1950
G(iv)2	18010	165	-	-
F(iv)0 <sup>+</sup>	18338	431	-	-
I(vi)1	19539	367	-	-

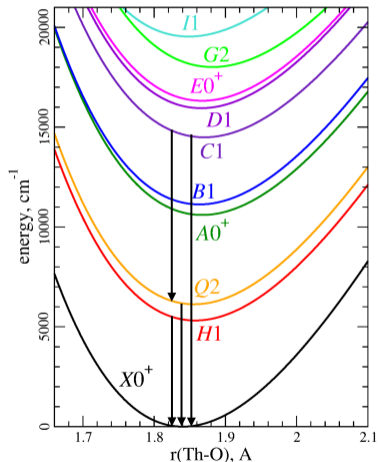
[present work]

[Tecmer et al, *PCCP*, 2018]

Эксперименты на молекуле ThO позволили установить наиболее точное ограничение на электрический дипольный момент электрона (проверка Стандартной модели)

# Времена жизни возбужденных состояний двухатомной молекулы ThO

A. Zaitsevskii, A. V. Oleynichenko, E. Eliav, *Mol. Phys.* e2236246 (2023)



	Эксперимент	Теория
$H \rightarrow X$	$4.2 \pm 0.5 \text{ ms}^a$	3.82 ms
$Q \rightarrow X$	$> 62 \text{ ms}^b$	177 ms
$C \rightarrow \dots$	$> 480 \text{ ns}^c$	400 ns
	$468 \pm 30 \text{ ns}^d$	
$C \rightarrow Q$	$5.4 \pm 1.3 \text{ ms}^b$	5.49 $\mu\text{s}$

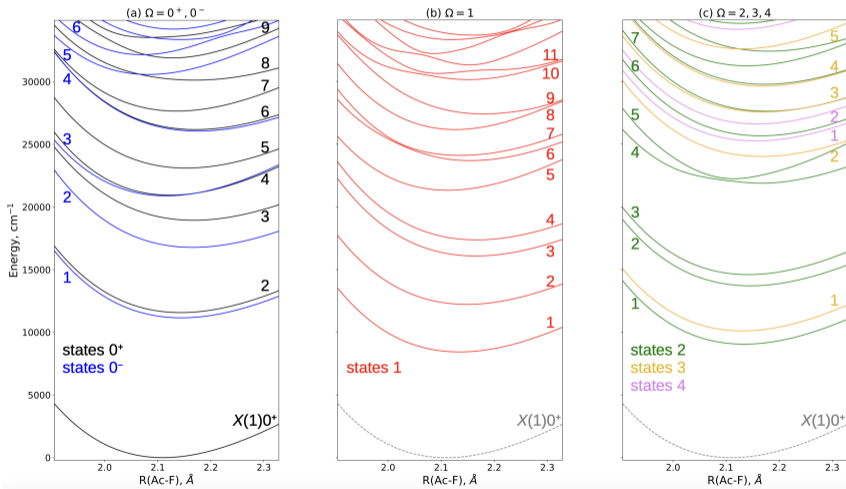
Схема FS RCCSD расчёта:  $\text{ThO}^{2+} (0h0p) \rightarrow \text{ThO}^+ (0h1p) \rightarrow \text{ThO} (0h2p)$   
 Активное пространство: 35 виртуальных Крамерс-пары спиноров  $\text{ThO}^{2+}$   
 Главное модельное пространство: CAS 2e / 12 спиноров,  $\approx 7s + 6d$  Th  
 Базис: [19s17p15d15f5g4h3i] (Th), aug-cc-pVQZ-DK (O)  
 Псевдопотенциал: GRPP, 28e атома Th в остане, + Breit + QED

<sup>a</sup> D. G. Ang et al, *Phys. Rev. A* 106, 022808 (2022); <sup>b</sup> X. Wu et al, *New J. Phys.* 22, 023013 (2020)

<sup>c</sup> N. R. Hutzler et al, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 13, 18976 (2011); <sup>d</sup> D. L. Kokkin et al, *Phys. Rev. A* 91, 042508 (2015)

# Поиск наиболее интенсивных переходов в молекуле AcF

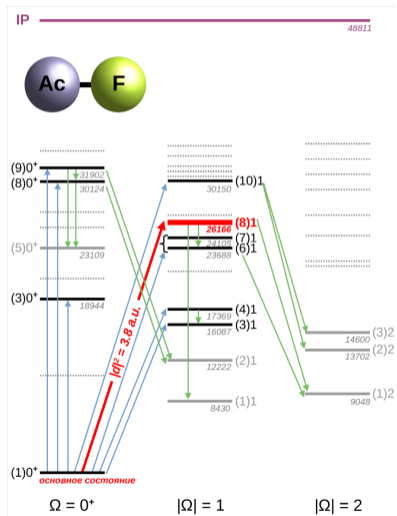
Потенциальные кривые электронных состояний молекулы AcF (расчёт методом FS RCCSD)



какие из этих состояний можно наблюдать в эксперименте  
методом лазерной резонансной ионизационной спектроскопии?  $\Rightarrow \langle \psi_i | \mathbf{d} | \psi_f \rangle$

# Поиск наиболее интенсивных переходов в молекуле AcF

L. V. Skripnikov et al, *J. Chem. Phys.* 159, 124301 (2023)



- ▶ перспективная молекула для поиска  $\mathcal{P}, \mathcal{T}$ -нечётного шиффовского момента ядра ( $^{225}\text{Ac}$ ,  $^{227}\text{Ac}$ )

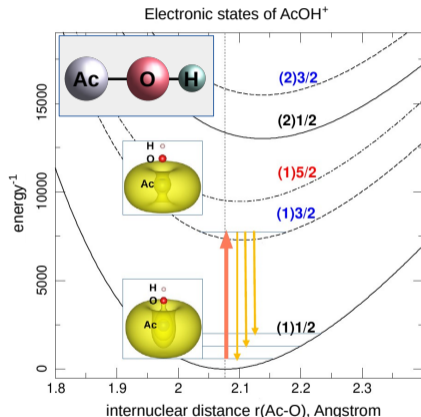
L. V. Skripnikov et al, *PCCP* 22, 18374 (2020)

- ▶ низколежащие состояния молекулы – два электрона над вакуумом  $\text{AcF}^{2+}$
- ▶  $\sim 80$  состояний в области  $< 43000$  см<sup>-1</sup>
- ▶ выявлены наиболее интенсивные переходы  $\max |\langle \psi_i | \mathbf{d} | \psi_f \rangle|^2$
- ▶ состояние (8)1 изучено в ходе эксперимента на CRIS/ISOLDE (CERN)

без теоретического моделирования было бы невозможно осуществить первое экспериментальное исследование молекулы AcF!



$\text{AcOH}^+$  – первое предсказание многоатомного иона, подходящего для прямого лазерного охлаждения



Перспективная система для нового поколения экспериментов по поиску  $\mathcal{T}$ ,  $\mathcal{P}$ -нечётных эффектов  
⇒ поиск физики за пределами Стандартной модели

## (Фактически) открытые проблемы по состоянию на 2017 год

- ▶ учёт вкладов трёхкратных возбуждений и состояния с тремя открытыми оболочками
- ▶ дипольные моменты переходов и другие недиагональные свойства
- ▶ моделирование примесных центров в кристаллах
- ▶ отсутствие собственного современного пакета программ

а также...

- ▶ проблема вторгающихся состояний  $\Rightarrow$  уравнения метода обычно не сходятся

# Возбужденные состояния примесных ионов $\text{Ce}^{3+}$ и $\text{Th}^{3+}$ в матрице ксенотима $\text{YPO}_4$ и их времена жизни

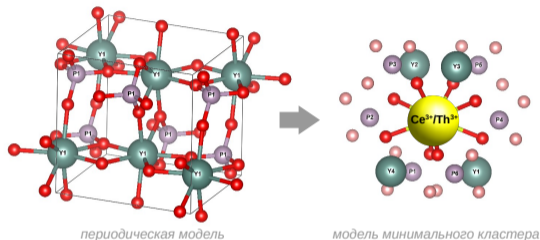
- ▶ природный ксенотим содержит примеси Th и U
- ▶ радиационно стойкий, не метамиктизуется
- ▶ уникально широкая запрещенная зона ( $> 8.6$  эВ)
  
- ▶  $\text{YPO}_4$  с примесными атомами лантанидов:
  - ▶ лазеры, сцинтилляторы, люминофоры ...
  - ▶ богатейший экспериментальный материал:  
 $\text{YPO}_4:\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{YPO}_4:\text{Pr}^{3+}$ ,  $\text{YPO}_4:\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{YPO}_4:\text{Yb}^{3+}$ , ...
  - ▶ процессы переноса заряда и энергии между сайтами
  
- ▶  $\text{YPO}_4$  с примесными атомами актинидов:
  - ▶ иммобилизация высокоактивных отходов
  - ▶ ядерные часы на изомерном переходе в  $^{229}\text{Th}$   
M. G. Kozlov, A. V. Oleynichenko et al, arXiv:2308.05173 (2023)



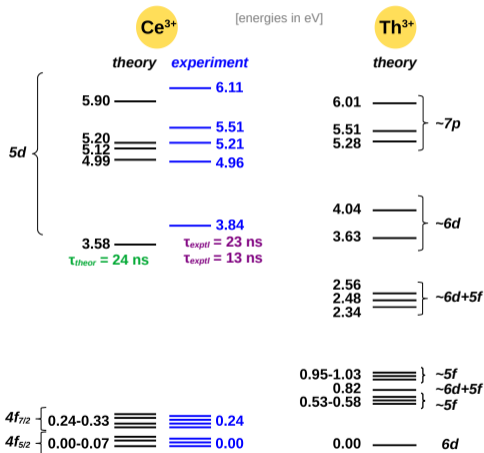
Кристалл ксенотима

Месторождение Нову-Оризонти, Бразилия

# Возбужденные состояния примесных ионов $Ce^{3+}$ и $Th^{3+}$ в матрице ксенотима $YPO_4$ и их времена жизни

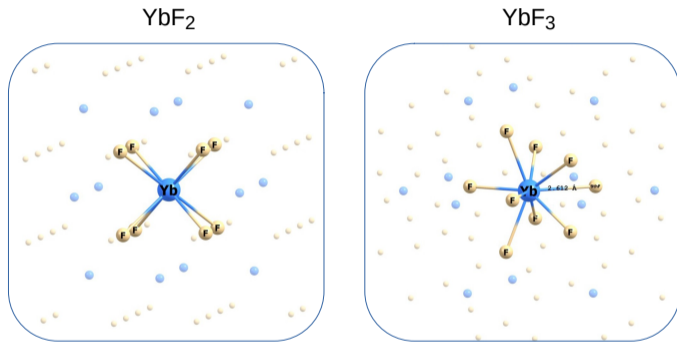


- ▶ погрешность порядка 0.2 – 0.3 эВ
- ▶ основное состояние  $Th^{3+}$  в кристалле -  $6d^1$
- ▶ модель минимального кластера – FS RCCSD
- ▶ поправка “на расширение” кластера – TD-DFT ☹️
- ▶ картина уровней определяется спин-орбитой



<sup>1</sup> Y. V. Lomachuk, D. A. Maltsev, N. S. Mosyagin, L. V. Skripnikov, R. V. Bogdanov, A. V. Titov, *PCCP*, 22, 17922 (2020)

# Скоро: теоретические расчёты химсдвигов в рентгеноэмиссионных спектрах твердых тел (В. М. Шахова, П. А. Хадеева, А. В. Титов)



- ▶ химсдвиг линий РЭС = прямое зондирование состояния “атома в веществе”
- ▶ кластерное моделирование, окружение описывается потенциалом встраивания в кристалл  
STEP = compound-tunable embedding potential
- ▶ конфигурации  $f^{14}$  ( $\text{Yb}^{2+}$ ) и  $f^{13}$  ( $\text{Yb}^{3+}$ )  $\Rightarrow$  крамерс-неограниченный метод CCSD(T)

## (Фактически) открытые проблемы по состоянию на 2017 год

- ▶ учёт вкладов трёхкратных возбуждений и состояния с тремя открытыми оболочками
- ▶ дипольные моменты переходов и другие недиагональные свойства
- ▶ моделирование примесных центров в кристаллах
- ▶ отсутствие собственного современного пакета программ

а также...

- ▶ проблема вторгающихся состояний  $\Rightarrow$  уравнения метода обычно не сходятся

# Реализация релятивистского метода связанных кластеров: пакет программ EXP-T

В Отделе квантовой физики и химии ПИЯФ разработан  
уникальный программный комплекс EXP-T:

- ▶ позволяет моделировать атомы, молекулы, примеси в твёрдом теле
- ▶ крамерс-неограниченный релятивистский метод связанных кластеров
- ▶ для открытых оболочек: MR-CC в пространстве Фока
- ▶ модели CCSD, CCSD(T), **CCSDT-1,2,3, CCSDT**
- ▶ аналитические матрицы плотности для CCSD и CCSD(T)
- ▶ молекулярные интегралы импортируются из программного пакета DIRAC  
гамильтонианы Шрёдингера, Дирака-Кулона(-Гонта) DC(G); псевдопотенциалы, в т.ч. GRPP
- ▶ возможность быстрой разработки и реализации новых моделей
- ▶ **расчёт свойств**, в т.ч. дипольных моментов переходов → **интенсивности в спектрах**
- ▶ параллелизация: OpenMP

# Пакет программ EXP-T

The screenshot shows the GitHub repository page for 'aoleynichenko / EXP-T'. The repository is public and has 10 stars and 1 fork. The main content area displays a file tree with the following items:

File/Folder	Description	Last Commit
docs	direct calculation of properties in the 0h1p and 0h2p sectors	5 months ago
examples	direct calculation of properties in the 0h1p and 0h2p sectors	5 months ago
openblas	testing with ctest + refactoring of CC iterative solution in all sectors	6 months ago
scripts	expt_spectrum.py script	2 months ago
src	expt_spectrum.py script	2 months ago
test	expt_spectrum.py script	2 months ago
CMakeLists.txt	expt_spectrum.py script	2 months ago
LICENSE	Create LICENSE	2 weeks ago
README.md	Update README.md	3 years ago

The README.md file is expanded, showing the following content:

## The EXP-T program system

The EXP-T program package is designed for high-precision modeling of molecular electronic structure using the relativistic Fock space multireference coupled cluster method (FS-RCC). EXP-T is written from scratch in the C99 programming language and is currently focused on Unix-like systems.

Webpage of the EXP-T project:  
<http://qchem.nmpi.spb.ru/exp>

The right sidebar contains the following information:

- About:** The EXP-T program package is designed for high-precision modeling of molecular electronic structure using the relativistic Fock space multireference coupled cluster method (FS-RCC). EXP-T is written from scratch in the C99 programming language and is currently focused on Unix-like systems.
- Readme:** LGPL-2.1 license
- Stars:** 10 stars
- Watching:** 2 watching
- Fork:** 1 fork
- Releases:** No releases published
- Packages:** No packages published
- Languages:** Fortran 48.2%, Assembly 26.0%

<https://github.com/aoleynichenko/EXP-T>



# Основные результаты и выводы

- ▶ прорыв в точности квантовохимического моделирования электронных состояний тяжёлых систем невозможен без одновременного и согласованного учёта релятивистских, КЭД и корреляционных эффектов
- ▶ разработана версия метода FS RCC для систем с тремя неспаренными электронами, выявлены её возможности и область применимости
- ▶ в рамках подхода FS RCC разработан новый экономичный метод расчёта излучательных (и не только) свойств
- ▶ релятивистский метод связанных кластеров впервые успешно применён к моделированию локализованных возбуждений в кристалле

## Дальнейшие планы

- ▶ тензорные поездки для снижения вычислительной стоимости: А. С. Румянцев
- ▶ аналитические матрицы плотности для метода FS RCC  
(осталось написать код)
- ▶ средние и переходные значения *двухчастичных* операторов свойств
- ▶ разработка метода расчёта коэффициентов неадиабатического связывания  $\langle \psi_i | \nabla_{\mathbf{R}} | \psi_f \rangle$
- ▶ MR теория возмущений для локальных возбуждений в кристаллах  
(вычисление поправок и результату расчёта методом FS RCC)
- ▶ изучение возможностей других версий метода MR CC:

$$|\psi_n\rangle = \sum_{\mu} e^{T(\mu)} |\Phi_{\mu}\rangle \langle \Phi_{\mu} | \cdot |\tilde{\psi}_n\rangle \quad \text{state-universal MRCC}$$

$$|\psi_n\rangle = e^T \cdot |\tilde{\psi}_n\rangle \quad \text{internally contracted MRCC}$$

выражаю огромную благодарность

М. Г. Козлову

И. Г. Кожевникову

Т. А. Исаеву

Д. А. Мальцеву

А. Н. Петрову

А. В. Столярову

В. Ф. Хрустову

М. Athanasakis-Kaklamanakis

M. Au

A. Borschevsky

V. V. Flambaum

G. Neyens

Вопросы?

# Список литературы: обобщённые релятивистские псевдопотенциалы

[1] Generalized relativistic effective core potential: Gaussian expansions of potentials and pseudospinors for atoms Hg through Rn

N. S. Mosyagin, A. V. Titov, Z. Latajka  
*Int. J. Quantum Chem.* 63, 1107 (1997)

[2] Generalized relativistic effective core potential: Theoretical grounds

A. V. Titov, N. S. Mosyagin  
*Int. J. Quantum Chem.* 71, 359 (1999)

[3] Accounting for the Breit interaction in relativistic effective core potential calculations of actinides

A. N. Petrov, N. S. Mosyagin, A. V. Titov, I. I. Tupitsyn  
*J. Phys. B* 37, 4621 (2004)

[4] Generalized relativistic effective core potentials for superheavy elements

N. S. Mosyagin, A. V. Zaitsevskii, A. V. Titov  
*Int. J. Quantum Chem.* e26076 (2019)

[5] Generalized relativistic small-core pseudopotentials accounting for quantum electrodynamic effects: Construction and pilot applications

A. Zaitsevskii, N. S. Mosyagin, A. V. Oleynichenko, E. Eliav  
*Int. J. Quantum Chem.* e27077 (2022)

[6] LIBGRPP: a library for the evaluation of molecular integrals of the generalized relativistic pseudopotential operator over Gaussian functions

A. V. Oleynichenko, A. Zaitsevskii, N. S. Mosyagin, A. N. Petrov, E. Eliav, A. V. Titov  
*Symmetry*, 15, 197 (2023)

# Список литературы: релятивистский метод связанных кластеров

[1] Padé extrapolated effective Hamiltonians in the Fock space relativistic coupled cluster method

A. Zaitsevskii, E. Eliav.

*Int. J. Quantum Chem.*, 118(23), e25772 (2018)

[2] Generalized relativistic small-core pseudopotentials accounting for quantum electrodynamic effects: Construction and pilot applications

A. Zaitsevskii, N. S. Mosyagin, A. V. Oleynichenko, E. Eliav

*Int. J. Quantum Chem.*, e27077 (2022)

[3] Electronic transition dipole moments in relativistic coupled-cluster theory: the finite-field method

A. V. Zaitsevskii, L. V. Skripnikov, A. V. Kudrin, A. V. Oleinichenko, E. Eliav, A. V. Stolyarov

*Opt. Spectrosc.* 124(4), 451 (2018)

[4] Relativistic Fock space coupled cluster method for many-electron systems: non-perturbative account for connected triple excitations

A. V. Oleynichenko, A. Zaitsevskii, L. V. Skripnikov, E. Eliav

*Symmetry*, 12(7) (2020)

[5] Relativistic Fock space coupled-cluster study of bismuth electronic structure to extract the Bi nuclear quadrupole moment

L. V. Skripnikov, A. V. Oleynichenko, A. V. Zaitsevskii, D. E. Maison, A. E. Barzakh

*Phys. Rev. C*, 104, 034316, (2021)

[6] Relativistic Fock-space coupled cluster method: Theory and recent applications

E. Eliav, A. Borschevsky, A. Zaitsevskii, A. V. Oleynichenko, U. Kaldor

*Reference Module in Chemistry, Molecular Sciences and Chemical Engineering, Elsevier* (2022)

## Список литературы: некоторые приложения

[1] The branching ratio of intercombination  $A^1\Sigma^+ \sim b^3\Pi \rightarrow a^3\Sigma^+/X^1\Sigma^+$  transitions in the RbCs molecule: measurements and calculations

V. Krumins, A. Kruzins, M. Tamanis, R. Ferber, A. Pashov, A. V. Oleynichenko, A. Zaitsevskii, E. A. Pazyuk, A. V. Stolyarov  
*J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* 256, 107291 (2020)

[2] Diagonal and off-diagonal hyperfine structure matrix elements in KCs within the relativistic Fock space coupled cluster theory

A. V. Oleynichenko, L. V. Skripnikov, A. Zaitsevskii, E. Eliav, V. M. Shabaev  
*Chem. Phys. Lett.* 756, 137825 (2020)

[3] Ab initio study and assignment of electronic states in molecular RaCl

T. A. Isaev, A. V. Zaitsevskii, A. Oleynichenko, E. Eliav, A. A. Breier, T. F. Giesen, R. F. Garcia Ruiz, R. Berger, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* 269, 107649 (2021)

[4] Ab initio relativistic treatment of the  $a^3\Pi - X^1\Sigma^+$ ,  $a'^3\Sigma^+ - X^1\Sigma^+$  and  $A^1\Pi - X^1\Sigma^+$  systems of the CO molecule

N. S. Mosyagin, A. V. Oleynichenko, A. Zaitsevskii, A. V. Kudrin, E. A. Pazyuk, A. V. Stolyarov  
*J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* 263, 107532 (2021)

[5] Fourier-transform spectroscopy and relativistic electronic structure calculation on the  $c^3\Sigma^+$  state of KCs

A. Kruzins, V. Krumins, M. Tamanis, R. Ferber, A. V. Oleynichenko, A. Zaitsevskii, E. A. Pazyuk, A. V. Stolyarov, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* 276, 107902 (2021)

[6] The  $a^3\Sigma^+$  state of KCs revisited: hyperfine structure analysis and potential refinement

V. Krumins, M. Tamanis, R. Ferber, A. V. Oleynichenko, L. V. Skripnikov, A. Zaitsevskii, E. A. Pazyuk, A. V. Stolyarov, A. Pashov, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* 283, 108124 (2022)

## Список литературы: некоторые приложения

[7] Relativistic Fock space coupled-cluster study of bismuth electronic structure to extract the Bi nuclear quadrupole moment

L. V. Skripnikov, A. V. Oleynichenko, A. V. Zaitsevskii, D. E. Maison, A. E. Barzakh  
*Phys. Rev. C* 104(3), 034316 (2021)

[8] Laser-coolable  $\text{AcOH}^+$  ion for  $\mathcal{CP}$ -violation searches

A. V. Oleynichenko, L. V. Skripnikov, A. V. Zaitsevskii, V. V. Flambaum  
*Phys. Rev. A*, 105(2), 022825 (2022)

[9] Theoretical molecular spectroscopy of actinide compounds: The ThO molecule

A. Zaitsevskii, A. V. Oleynichenko, E. Eliav  
*Mol. Phys.* e2236246 (2023)

[10] Ab initio study of electronic states and radiative properties of the AcF molecule

L. V. Skripnikov, A. V. Oleynichenko, A. Zaitsevskii, N. S. Mosyagin, M. Athanasakis-Kaklamanakis, M. Au, G. Neyens  
*J. Chem. Phys.* 159, 124301 (2023)

[11] Compound-tunable embedding potential method to model local electronic excitations on  $f$ -element ions in solids: Pilot relativistic coupled cluster study of Ce and Th impurities in yttrium orthophosphate,  $\text{YPO}_4$

A. V. Oleynichenko, Y. V. Lomachuk, D. A. Maltsev, N. S. Mosyagin, V. M. Shakhova, A. Zaitsevskii, A. V. Titov  
arXiv:2310.09240 [cond-mat.mtrl-sci] (2023)

[12] Optical cycling in charged complexes with Ra–N bonds

T. Isaev, A. V. Oleynichenko, D. A. Makinskii, A. Zaitsevskii  
arXiv:2312.02732 [physics.atom-ph] (2023)